

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-197324

(43)Date of publication of application : 06.08.1993

(51)Int.Cl.

G03H 1/02  
G03F 2/50  
G03C 9/08  
G03F 7/004  
G03F 7/027  
G03F 7/028  
G03F 7/033

(21)Application number : 04-031590

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD  
TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 22.01.1992

(72)Inventor : ICHIMURA KUNIHIRO  
YAMAGUCHI TAKEO  
YASUIKE MADOKA  
TOBA YASUMASA  
NISHIHARA TAKASHI

## (54) PHOTSENSITIVE MATERIAL FOR HOLOGRAM RECORDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the photosensitive material for hologram recording exhibiting an excellent sensitivity.

CONSTITUTION: This photosensitive material for hologram recording consists of a combination of polymethyl methacrylate (A), a compd. (B) having at least  $\geq 1$  pieces of polymerizable ethylenic unsatd. bonds, 3-ketocumarines (C) and diaryliodonium salt (D). Then, the photosensitive material for hologram recording which has the sensitivity as high as 10mJ/cm<sup>2</sup> unattainable with the conventional photosensitive materials for hologram recording, is chemically stable and has the high sensitivity, high diffraction efficiency and high transparency is obtd.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-197324

(43)公開日 平成5年(1993)8月6日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 H 1/02		8106-2K		
C 0 8 F 2/50		7442-4J		
G 0 3 C 9/08				
G 0 3 F 7/004	5 2 1			
7/027				

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-31590	(71)出願人	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22)出願日	平成4年(1992)1月22日	(71)出願人	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
		(72)発明者	市村 國宏 神奈川県横浜市緑区藤が丘2-23-16-B
		(72)発明者	山口 岳男 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 ホログラム記録用感光材料

(57)【要約】

【目的】優れた感度を示すホログラム記録用感光材料を提供することを目的とする。。

【構成】ポリメタクリル酸メチル(A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)、3-ケトクマリン類(C)とジアリールヨードニウム塩(D)との組合せによりなるホログラム記録用感光材料。

【効果】本発明により、従来のホログラム記録用感光材料では達成できなかった $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ という高感度で、化学的に安定であり、かつ高感度、高回折効率、高透明性を有するホログラム記録用感光材料が提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリメタクリル酸メチル（A）、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物（B）、3-ケトクマリン類（C）およびジアリールヨードニウム塩（D）の組合せからなるホログラム記録用感光材料。

【請求項2】 ポリメタクリル酸メチル（A）の重量平均分子量が8万以上であることを特徴とする請求項1記載のホログラム記録用感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、優れた感度を示し、高い回折効率と高い透明性を有するホログラム記録用感光材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ホログラム記録用材料として、漂白処理銀塩および重クロム酸ゼラチン系の感光材料が一般に使用されてきた。しかし、これらのホログラム記録用感光材料は、いずれも感光板の製作、記録後の処理等に煩雑な湿式処理を必要とする、あるいは耐環境特性、例えば耐湿性、耐候性に劣るという問題点を有していた。

【0003】耐環境特性に優れ、かつ、高解像度、高回折効率などのホログラム記録材料の有すべき特性を備えた材料として、例えばポリ-N-ビニルカルバゾールと環状シス- $\alpha$ -ジカルボニル化合物と増感剤からなるホログラム記録材料（特開昭第60-45283号公報）、ポリ-N-ビニルカルバゾールと1, 4, 4, 5, 6, 7, 7-ヘキサクロロ-5-ノルボルネン-無水-2, 3-ジカルボン酸と色素からなるホログラム記録材料（特開昭第60-227280号公報）、ポリ-N-ビニルカルバゾールとフリルからなるホログラム記録材料（特開昭第60-227281号公報）、ポリ-N-ビニルカルバゾールと2, 3-ノルボルナジオンとチオフラビンからなるホログラム記録材料（特開昭第60-260080号公報）、ポリ-N-ビニルカルバゾールとチオフラビンTならびにヨードホルムからなるホログラム記録材料（特開昭第62-123489号公報）等が提案された。

【0004】これらのホログラム記録用感光材料は、ポリ-N-ビニルカルバゾールを主剤としたフォトポリマー系であるため、化学的に安定でかつ高い解像度、耐湿性、耐熱性、耐候性を有しているものの、ポリ-N-ビニルカルバゾールは非常に結晶化して白化しやすく、透明性の再現性が悪いという問題を有している。さらに、感度特性において、なお一層の向上が望まれた。高感度の光硬化できる材料として、光重合開始剤の構成成分として、3-ケトクマリン類とジアリールヨードニウム塩との組合せを用いる光硬化樹脂組成物（特開昭第60-88005号公報）が提案された。しかしこの光硬化樹

脂組成物は、ホログラム記録のための具体的な例示はされていない。また、3-ケトクマリン類、ジアリールヨードニウム塩と、 $\alpha$ 位にメチレン基を有する窒素化合物の組合せを用いる光硬化樹脂組成物（特開昭63-180946号公報）が提案されたが、有機溶媒現像によるホログラム記録用感光材料としての性能は満足できるものではなかった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、化学的安定性例えば耐環境特性に優れ、高解像度、高回折効率、高透明性及び感度特性に優れたホログラム記録用感光材料を提供する。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、以上の諸点を考慮し、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、本発明に至ったものである。すなわち、本発明の第一の発明は、ポリメタクリル酸メチル（A）、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物（B）、3-ケトクマリン類（C）およびジアリールヨードニウム塩（D）の組合せからなるホログラム記録用感光材料であり、第二の発明は、ポリメタクリル酸メチル（A）の重量平均分子量が8万以上である請求項1記載のホログラム記録用感光材料である。

【0007】以下、詳細にわたって本発明を説明する。本発明で用いるポリメタクリル酸メチル（A）は、ハロゲン、アミノ基、シアノ基、チオシアン基により置換されたものであってもよい。重量平均分子量が8万以上のポリメタクリル酸メチルでは、特に、大きな回折効率のホログラムを得ることができる。重量平均分子量が8万より小さいものでは、現像時に溶出した低分子量ポリメタクリル酸メチルが、形成したホログラム上に析出して回折効率が低下する。

【0008】本発明で用いる重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物（B）としては、1官能であるビニルモノマーの他にオリゴマーをふくむものであり、さらには高分子量化合物であってもよく、またこれらの混合物であってもよい。

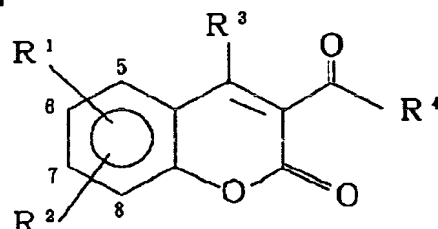
【0009】次にこれらの化合物を例示する。アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、N-ビニルカルバゾール等の高沸点ビニルモノマー、さらには、脂肪族ポリヒドロキシ化合物、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 10-デカンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトールなどのジあるいはポリ

(メタ) アクリルエステル類、芳香族ポリヒドロキシ化合物、例えば、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、ピロガロール等のジあるいはポリ (メタ) アクリルエステル、イソシアヌル酸のエチレンオキシド変性 (メタ) アクリレート、さらには、側鎖にヒドロキシ基やハロゲン化メチル基の如き反応活性を有する官能基を持つ重合体とアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの不飽和カルボン酸との高分子反応によって得られるポリマーも好適に使用しうる。このような高分子化合物としては、ポリビニルアルコール、ビニルアルコールと酢酸ビニルとの共重合体、ポリエピクロルヒドリン、フェノキシ樹脂、ポリクロロメチルスチレン、2-ヒドロキシ (メタ) アクリレートと種々アクリレートモノマーとの共重合体、フェノール樹脂などが挙げられる。さらには、(メタ) アクリル化されたエポキシ樹脂、ポリエステルアクリレートオリゴマー、(メタ) アクリル化ウレタンオリゴマー、アクロレイン化ポリビニルアルコール等をあげることができる。本発明で用いられる 3-ケト\*

\*クマリン類 (C) としては、

【0010】一般式 (I)

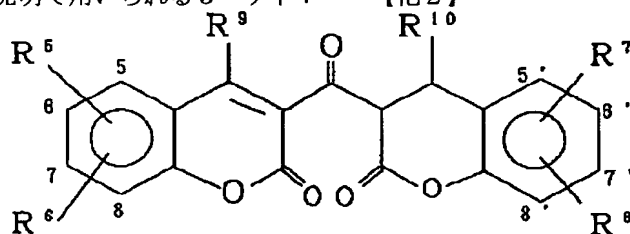
【化1】



【0011】(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  は、水素原子、ハロゲン原子、アルキコシ基またはジアルキルアミノ基、アリール基あるいは縮合されたベンゼン環を示し、 $R^3$  は水素原子あるいはシアノ基を示し、 $R^4$  は低級アルキル基またはアリール基を示す) で表わされる 3-ケトクマリン類または、

【0012】一般式 (II)

【化2】

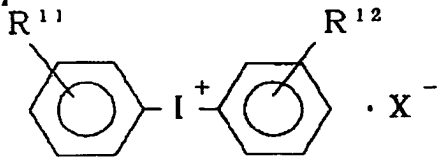


【0013】(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  は、水素原子、ハロゲン原子、アルキコシ基またはジアルキルアミノ基、アリール基あるいは縮合させたベンゼン環を示し、 $R^9$ 、 $R^{10}$  は水素原子あるいはシアノ基を示す) で表わされる 3 位にカルボニル置換されたビスケトクマリン類から選ばれた少なくとも 1 種の化合物である。クマリンのベンゼン核にアルコキシ基またはジアルキルアミノ基が置換されていることが望ましい。具体的には、一般式 (I) で表わされる化合物の例としては、3-チエノイルクマリン、3-(4-メトキシベンゾイル) クマリン、3-ベンゾイルクマリン、3-(4-シアノベンゾイル) クマリン、3-チエノイル-7-メトキシクマリン、7-メトキシ-3-(4-メトキシベンゾイル) クマリン、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3-(4-シアノベンゾイル)-7-メトキシクマリン、5, 7-ジメトキシ-3-チエノイルクマリン、5, 7-ジメトキシ-3-(4-メトキシベンゾイル) クマリン、3-ベンゾイル-5, 7-ジメトキシクマリン、3-(4-シアノベンゾイル)-5, 7-ジメトキシクマリン、7-ジエチルアミノ-3-チエノイルクマリン、7-ジエチルアミノ-3-(4-メトキシベンゾイル) クマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-3-(4-シアノベンゾイル) クマリン、7-ジエチルアミノ-3-(4-ジメチルアミノベンゾイル) クマリン、3-(2-ベンゾフロ

イル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-シンナモイル-7-ジエチルアミノクマリン、4-シアノ-3-シンナモイル-7-ジエチルアミノクマリン、3-(p-ジエチルアミノシンナモイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-アセチル-7-ジエチルアミノクマリン、3-カルボキシ-7-ジエチルアミノクマリン、3-(4-カルボキシベンゾイル)-7-ジエチルアミノクマリンが挙げられる。また、さらに、クマリンベンゼン環に芳香環が縮合されていてもよい。次に、一般式 (I) で表わされる化合物としては、3, 3'-カルボニルビスクマリン、3, 3'-カルボニルビス (7-メトキシクマリン)、5, 7-ジメトキシ-3, 3'-カルボニルビスクマリン、5, 7, 7'-トリメトキシ-3, 3'-カルボニルビスクマリン、3, 3'-カルボニルビス (5, 7-ジメトキシクマリン)、3, 3'-カルボニルビス (5, 7-ジエトキシクマリン)、7-ジエチルアミノ-3, 3'-カルボニルビスクマリン、7-ジエチルアミノ-5', 7'-ジメトキシ-3, 3'-カルボニルビスクマリン、3, 3'-カルボニルビス (7-ジエチルアミノクマリン)、3, 3'-カルボニルビス (ジュロリジノクマリン)、3, 3'-カルボニルビス (4-シアノ-7-ジエチルアミノクマリン) 等をあげることができる。

【0014】次に、本発明のジアリールヨードニウム塩 (D) は、一般式 (III)

【化3】



【0015】(式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  は水素原子、低級アルキル基、メトキシ基、シアノ基またはニトロ基、 $X^-$  はハロゲンイオン、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $ClO_4^-$  を示す)

【0016】のジアリールヨードニウム塩である。本発明で用いられる一般式(III)で表わされる化合物としては、「マクロモレキュールス(Macromolecules)」、第10巻、第1307ページ(1977年)に記載の化合物、例えば、ジフェニルヨードニウム、ジトリルヨードニウム、フェニル(p-アニシル)ヨードニウム、ビス(m-ニトロフェニル)ヨードニウム、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(p-シアノフェニル)ヨードニウム等のクロリド、20 プロミド、四フッ化ホウ素塩、六フッ化ホウ素塩、六フッ化リン塩、六フッ化ヒ素塩、六フッ化アンチモン塩、過塩素酸塩等が例示される。

【0017】本発明のホログラム記録用感光材料は、ポリメタクリル酸メチル(A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する化合物(B)、および3-ケトクマリン類(C)とジアリールヨードニウム塩(D)からなる光重合開始剤を、任意の濃度で適当な溶媒中に溶解させ、得られた溶液をガラス板等の基板上に皮膜状に塗布して得ることができる。上記各成分の配合比に特定の制限はないが、照射用レーザー光の透過率が1%以上となるように3-ケトクマリン類(C)の濃度を調製することが好ましい。さらに必要に応じて、各種添加剤、例えば可塑剤、酸化防止剤、熱重合禁止剤等を添加してもよい。

【0018】ポリメタクリル酸メチル(A)の全感光材料中に占める量は、高回折効率を有するホログラム記録を行なうためには、10~90重量%、好ましくは、30~70重量%である。重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)の使用量は、支持体であるポリメタクリル酸メチル(A)100 40 重量部に対し10~200重量部、好ましくは40~1\*

\*50重量部である。上記範囲を逸脱すると高い回折効率の維持および感度特性の向上が困難となるので好ましくない。

【0019】本発明で使用する光重合開始剤のうち、一般式(I)あるいは一般式(II)の3-ケトクマリン類(C)は、ポリメタクリル酸メチル(A)100重量部に対し、0.1~30重量部、好ましくは、0.5~15重量部の範囲で使用される。使用量は、感光層膜厚と、該膜厚の光学密度によって制限を受ける。即ち、光学密度が2を越さない範囲で使うことが好ましい。またジアリールヨードニウム塩(D)は、ポリメタクリル酸メチル(A)100重量部に対し、0.1~20重量部、好ましくは1~15重量部の範囲で使用される。

【0020】

【作用】本発明のホログラム記録用感光材料は、ポリメタクリル酸メチル(A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する化合物(B)、3-ケトクマリン類(C)とジアリールヨードニウム塩(D)との組合せからなる。ホログラム記録において、該光重合性の感光材料にレーザー光を照射すると、該レーザー照射部位中光干渉作用の強い部位においては、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物

(B)の重合反応が生じ支持体としてのポリメタクリル酸メチル(A)と共に網目構造を形成し、現像処理用有機溶媒に対し不溶となる。レーザー照射部位中光干渉作用の弱い部位においては、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する化合物(B)の重合反応を生じないか、あるいは、重合度が低いため、該現像処理用有機溶媒によって、該重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する化合物(B)が溶解し、感光膜中から除去される。これにより両部位において密度差を生じ、その結果屈折率差を生じホログラム記録がおこなわれるものと推量される。実際には、まず、膨潤溶媒に撮影済みの感光板を浸漬しポリマーを膨潤させ、モノマーなどの低分子量化合物を除去し、次に、収縮溶媒に浸漬して撮影時の大きさに収縮させる手順をとる。

【0021】

【実施例】以下実施例に基づき、本発明をより詳細に説明する。以下の各例において、部は特に断わりのない限り重量部を表わす。

実施例1

ポリメタクリル酸メチル

(アルドリッチ社製、重量平均分子量71万)

100部

イソシアヌル酸エチレンオキシド変性トリアクリレート

(商品名アロニックスM-315、東亜合成化学工業(株))

70部

化合物(a)

2.5部

(3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン))

ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート

5部

ジオキサン

900部

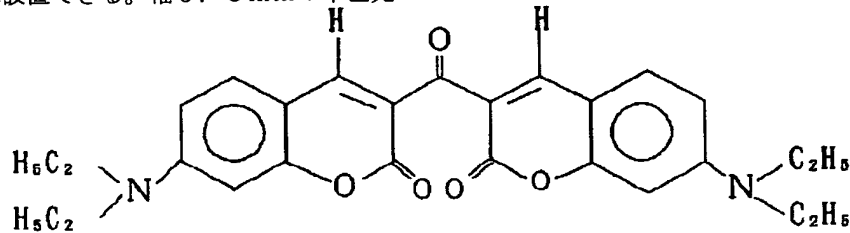
上記からなる感光液を100×125×3mmのガラス 50 板上に、感光液乾燥後の膜厚が6μmとなるように3ミ

ルアプリーケーターを用いて塗布し、ホログラム記録用感光板を作成した。この感光板に、図1に示すホログラム作成用光学系でアルゴンレーザ488nmの光を用いてホログラム記録を実施した後、キシレンに1分間浸漬し感光層を現像および膨潤処理し、ヘプタンに20秒間浸漬し収縮処理させ、リップマン型ホログラムを作製した。回折効率は、日本分光工業（株）製ART25C型分光光度計で測定した。該装置は、幅3mmのスリットを有したフォトマルチメータを、試料を中心にした半径20cmの円周上に設置できる。幅0.3mmの単色光\*10

\*を試料に45度の角度で入射し、試料からの回折光を検出した。正反射光以外で最も大きな値と、試料を置かず直接入射光を受光したときの値との比を回折効率とした。露光量 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で回折効率70%のホログラムが作製された。このホログラムを25℃、60%RHの環境下に180日間放置しても回折効率の低下は認められなかった。

【0022】化合物(a)

【化4】



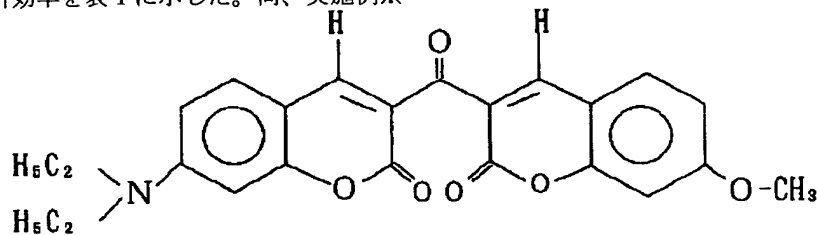
【0023】実施例2～8

実施例1における3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)を表1に示した化合物(b)～(h)のケトクマリン類に変えて実施例1と同様の操作を行なったときの回折効率を表1に示した。尚、実施例※

※7、8では、ヘリウムカドミウムレーザ441nm光を用いた。

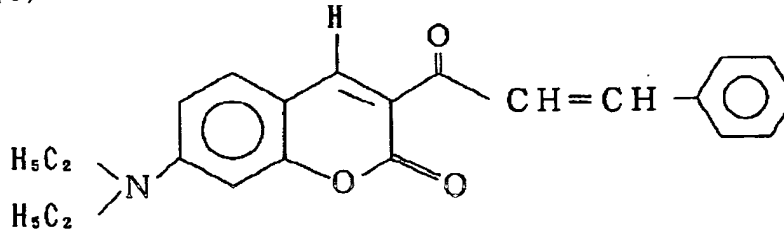
【0024】化合物(b)

【化5】



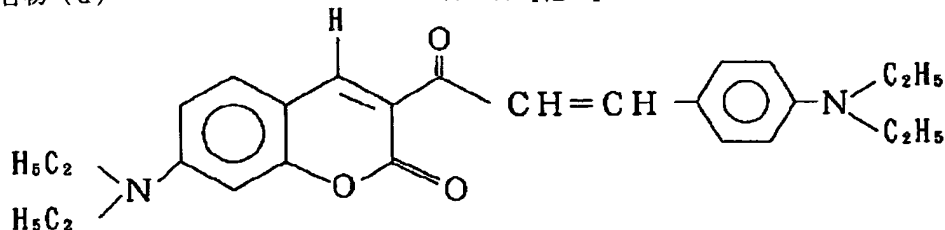
【0025】化合物(c)

★30★【化6】



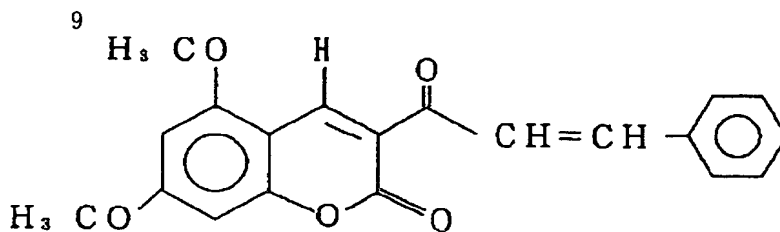
【0026】化合物(d)

☆☆【化7】



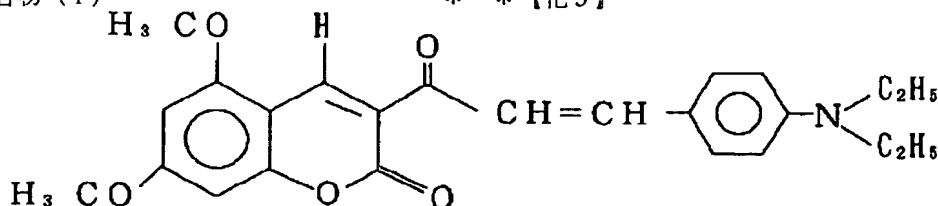
【0027】化合物(e)

【化8】



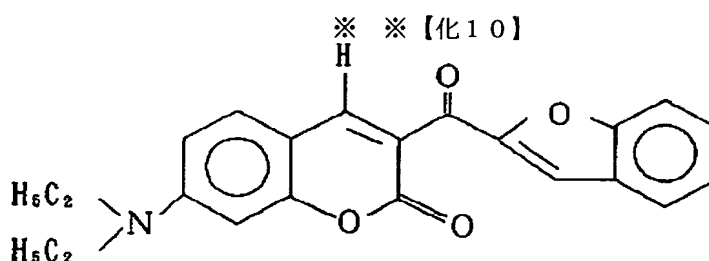
【0028】化合物 (f)

\* \* 【化9】



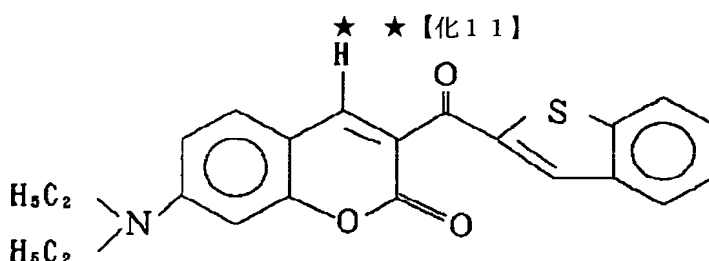
【0029】化合物 (g)

※ ※ 【化10】



【0030】化合物 (h)

★ ★ 【化11】



## 【0031】実施例9

実施例1におけるメタクリル酸メチルを、重量平均分子量が7万であるメタクリル酸メチルに変え、他は実施例1と同様の方法で操作したときの回折効率は、50%であった。25℃、60%RHの環境下に180日放置しても回折効率の低下は、認められなかった。

## 【0032】比較例1

実施例1におけるメタクリル酸メチルをポリ-N-ビニルカルバゾール、また現像および膨潤溶媒をトルエンとキシレンの容量比で1対1の混合溶媒に変えた以外は実施例1と同様に操作して、ホログラム記録を行なった。露光量10mJ/cm<sup>2</sup>でホログラム記録は可能であったが、その回折効率は10%であった。

## 【0033】比較例2

実施例1におけるポリメタクリル酸メチルをポリスチレンに、また現像および膨潤溶媒をクロロホルムまたは、キシレンまたは、エタノールに変えた以外は実施例1と同様に操作したが、膜は白化し、ホログラム記録できな

30 かった。

## 【0034】比較例3

実施例1におけるポリメタクリル酸メチルをポリビニルピロリドンに、また現像および膨潤溶媒を酢酸エチルに変えた以外は実施例1と同様に操作して、ホログラム記録を行なった。露光量10mJ/cm<sup>2</sup>でホログラム記録は可能であったが、その回折効率は20%であった。また、ポリビニルピロリドンの耐湿性不良のため、25℃、60%RHの環境下に1日保存後、ホログラム記録は完全に消失した。

## 40 【0035】比較例4

実施例1において、ポリメタクリル酸メチルを除いた組成物を用いた以外は実施例1と同様に操作してホログラム記録を行なったが、ホログラム記録は全くできなかった。

## 【0036】

【表1】

	3-ケトマリン類 化合物	回折効率 (%)	保存性
実施例 1	化合物 (a)	7 0	1 8 0 日 以上
" 2	" (b)	6 5	1 8 0 日 以上
" 3	(c)	6 0	1 8 0 日 以上
" 4	(d)	6 0	1 8 0 日 以上
" 5	(e)	6 5	1 8 0 日 以上
" 6	(f)	6 5	1 8 0 日 以上
" 7	(g)	5 0	1 8 0 日 以上
" 8	(h)	5 5	1 8 0 日 以上

【0037】

【発明の効果】本発明に依り、従来のホログラム記録用感光材料では達成できなかった  $10 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  という高感度で、化学的に安定であり、かつ高解像度、高回折効率、高透明性を有するホログラム記録用感光材料が提供される。

【0038】

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図1】

\* 【0040】図1は、ホログラム作成用二光束露光装置のブロック図を示す。

【0041】

【符号の説明】

1 : アルゴンレーザー発信装置

2 : ミラー

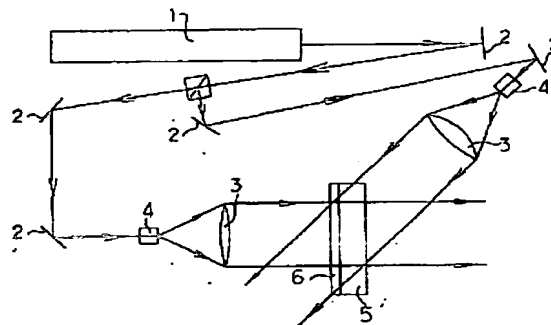
3 : レンズ

4 : スペシャルフィルタ

5 : ガラス板

\* 6 : 感光膜

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 F 7/028

7/033

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 安池 円

東京都中央区京橋二丁目 3 番13号 東洋イ  
ンキ製造株式会社内

(72)発明者 鳥羽 泰正

東京都中央区京橋二丁目 3 番13号 東洋イ  
ンキ製造株式会社内



- 、 (72)発明者 西原 隆  
東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印  
刷株式会社内